

OLEFIN-BASED ELASTOMER COMPOSITION

Patent number: JP2000290439
Publication date: 2000-10-17
Inventor: ARAI YOKO
Applicant: SUMITOMO WIRING SYST LTD
Classification:
- international: C08L23/02; C08K3/22; C08K5/02; C08K5/20
- european:
Application number: JP19990103817 19990412
Priority number(s):

Abstract of JP2000290439

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an olefin-based elastomer composition excellent in abrasion resistance, enough in flame retardance, light and useful as a tube material for protecting wire harness electric cables for automobiles and an olefin-based elastomer good in winding performance of coated wires without generating belt faults during winding and useful as a tube material for protecting wire harness electric cable for automobiles.

SOLUTION: This olefin-based elastomer composition contains at least 1.2 wt.% of a bromine-based flame retardant (based on the weight of the bromine element), at least 1 wt.% of antimony trioxide and, if needed, 3-6 wt.% of a hydrogen-added styrene-butadiene rubber and, if needed, at least 0.5 wt.% of a lubricant and further, if needed, 10 wt.% of a polyethylene having a super high molecular weight.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-290439

(P2000-290439A)

(43)公開日 平成12年10月17日 (2000.10.17)

(51)Int.Cl.⁷
C 08 L 23/02
C 08 K 3/22
5/02
5/20
// (C 08 L 23/02

識別記号

F I
C 08 L 23/02
C 08 K 3/22
5/02
5/20

テ-マコ-ト⁸ (参考)
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-103817

(22)出願日 平成11年4月12日 (1999.4.12)

(71)出願人 000183406

住友電装株式会社

三重県四日市市西末広町1番14号

(72)発明者 新井 要子

三重県四日市市西末広町1番14号 住友電
装株式会社内

(74)代理人 100062144

弁理士 青山 葵 (外1名)

F ターム (参考) 4J002 AC112 BB033 BB051 BB141

BB151 BB171 BP012 DE127

EP018 FD136 FD137 FD178

GN00 GQ00

(54)【発明の名称】 オレフィン系エラストマー組成物

(57)【要約】

【課題】 耐摩耗性に優れ、難燃性が十分に高く、しかも軽量である、自動車用ワイヤーハーネス電線の保護チューブ材料として有用なオレフィン系エラストマー組成物、および被覆したワイヤの巻き取り性が良好で、しかも巻き取り時に折れ癖が発生しない、自動車用ワイヤーハーネス電線の保護チューブ材料として有用なオレフィン系エラストマー組成物を提供する。

【解決手段】 組成物全体の重量に対して少なくとも1.2重量%の臭素系難燃剤(臭素元素重量換算)、少なくとも1重量%の三酸化アンチモン、さらに所望により3~6重量%の水添スチレン-ブタジエンゴム及び所望により少なくとも0.5重量%の滑剤、あるいは、さらに所望により4.5~10重量%の超高分子量ポリエチレンを含んでなるオレフィン系エラストマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】組成物全体の重量に対して、臭素系難燃剤（臭素元素重量換算で）少なくとも1.2重量%、および三酸化アンチモン少なくとも1重量%を含んでなるオレフィン系エラストマー組成物。

【請求項2】臭素系難燃剤（臭素元素重量換算で）1.2～4重量%、および三酸化アンチモン1～2重量%を含んでなる請求項1に記載のオレフィン系エラストマー組成物。

【請求項3】さらに、水添スチレン・ブタジエンゴムを3～6重量%含む請求項1または2に記載のオレフィン系エラストマー組成物。

【請求項4】さらに、滑剤少なくとも0.5重量%を含む請求項3に記載のオレフィン系エラストマー組成物。

【請求項5】滑剤が、ステアリン酸アミドまたはエルカ酸アミドもしくはこれらの混合物である請求項4に記載のオレフィン系エラストマー組成物。

【請求項6】さらに、超高分子量ポリエチレン4.5～10重量%を含む請求項1または2に記載のオレフィン系エラストマー組成物。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン系エラストマー組成物に関し、更に詳しくは、自動車用ワイヤーハーネスに使用される電線の保護チューブ及びシートの材料として有用なオレフィン系エラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車用ワイヤーハーネス電線用保護チューブ及びシートは、これまで主としてポリ塩化ビニルから形成されていた。しかし、最近の地球環境対策を考慮して、自動車用ワイヤーハーネスの部品材料、例えばチューブ、シートなどの製造に、ポリ塩化ビニルに代えてハロゲンフリー材料が使用されるようになっている。従来のハロゲンフリー材料は、耐熱性、耐摩耗性を重視して、オレフィン系エラストマー、例えばプロピレン-エチレン-プロピレン共重合体に難燃剤として金属水酸化物を添加し、更に滑剤として脂肪酸塩などを添加した組成物が使用されている。

【0003】一方、自動車用ワイヤーハーネス電線用保護材には、近年、益々高い難燃性が要求されるようになっているが、上記のオレフィン系エラストマーと金属水酸化物を含む組成物では、要求される難燃性を満たすことができなくなっている。また、環境対策の一環として、自動車を軽量化して燃費を改善することが提起されているが、その為には、ワイヤーハーネスなどの部品の軽量化も重要である。けれども、ポリ塩化ビニルや、オレフィン系エラストマーと金属水酸化物を含む組成物の比重は1.3以上あり、軽量化の妨げとなっている。さ 30

らに、このようなオレフィン系エラストマー組成物では、押出成形後の被覆ワイヤーの巻き取り作業において、巻き取りが困難であったり、巻き取り時に折れ癖がついてしまうなどの問題もある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐摩耗性に優れ、難燃性が十分に高く、しかも軽量である、自動車用ワイヤーハーネス電線の保護チューブ及びシート材料として有用なオレフィン系エラストマー組成物を提供しようとするものである。また、本発明は、被覆したワイヤの巻き取り性が良好で、しかも巻き取り時に折れ癖が発生しない、自動車用ワイヤーハーネス電線の保護チューブ及びシート材料として有用なオレフィン系エラストマー組成物を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、組成物全体の重量に対して臭素系難燃剤（臭素元素重量換算で）少なくとも1.2重量%、三酸化アンチモン少なくとも1重量%、さらに所望により水添スチレン-ブタジエンゴム3～6重量%および所望により滑剤少なくとも0.5重量%、あるいは、さらに所望により超高分子量ポリエチレン4.5～10重量%を含んでなるオレフィン系エラストマー組成物を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の組成物に含まれる各成分について説明する。本発明において、オレフィン系エラストマーとは、オレフィンを主成分として（即ち繰返単位の50重量%以上）有するエラストマーである。オレフィンとしては、炭素数2～6、好ましくは炭素数2～4のオレフィン、例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどが好ましい。オレフィン系エラストマーは、単独重合体であっても、共重合体であってもよく、共重合体の種類も制限されない。

【0007】臭素系難燃剤の種類は特に限定されず、従来樹脂やゴム等の難燃剤として使用されている臭素系難燃剤が使用できる。難燃剤として使用できる臭素含有化合物の好ましい例は、テトラプロモビスフェノールAの誘導体などである。市販されている難燃剤としては、帝人化成株式会社製ファイヤガード3100（臭素元素含有率6.5重量%）、東ソー株式会社製フレームカット121R（臭素元素含有率6.7重量%）などが挙げられる。

【0008】臭素系難燃剤の配合量は、組成物全体の重量に対して臭素元素重量に換算して、少なくとも1.2重量%、好ましくは1.2～4重量%、より好ましくは1.2～2重量%である。臭素系難燃剤の量が上記下限より少ないと、組成物に十分な難燃効果を与えることができない。上限は特に限定されないが、臭素系難燃剤の量が多すぎると、組成物の比重が大きくなり、組成物の

軽量化ができない恐れがある。従って、好ましい上限は、4重量%である。

【0009】三酸化アンチモンの配合量は、組成物の全体の重量に対して少なくとも1重量%、好ましくは1～2重量%、より好ましくは1～1.4重量%である。三酸化アンチモンの量が、1重量%より少ないと、やはり十分な難燃性が付与できない。上限は特に限定されないが、三酸化アンチモンが多すぎると、組成物の比重が大きくなる。

【0010】水添スチレン・ブタジエンゴムは、スチレン・ブタジエンゴムに水素添加したものであり、ブロック共重合体またはランダム共重合体のいずれも、本発明の組成物で使用できる。水添スチレン・ブタジエンゴムとしては、市販品、例えばJSR株式会社製ダイナロン(DYNARON) HSBR1320P(スチレン含量10%)および1910P(スチレン含量30%)が使用できる。

【0011】水添スチレン・ブタジエンゴムの配合量は、通常3～6重量%、好ましくは3～4重量%である。水添スチレン・ブタジエンゴムの量が上記下限より少ないと、添加効果がでない。

【0012】超高分子量ポリエチレンとは、分子量50,000～5,000,000のポリエチレンである。その配合量は、通常4.5～10重量%、好ましくは6～8重量%である。

【0013】本発明の組成物には、従来ワイヤーハーネスの部品材料等として用いられているエラストマー組成物に通常配合される添加剤ならいざれも配合できる。そのような添加剤の例は、滑剤(例えば、脂肪酸、脂肪酸金属塩、脂肪酸アミドなど)、各種着色剤、帯電防止剤等である。添加剤の量は、添加剤の種類に応じて適宜選択すればよい。水添スチレン・ブタジエンゴムを配合した場合、滑剤としてステアリン酸アミドまたはエルカ酸アミドもしくはこれらの混合物を少なくとも0.5重量%の量で用いるのが好ましい。このような滑剤を用いることにより、シート等の製品同士の貼り付きを抑制することができ、ハーネス加工時の作業性が向上する。

【0014】オレフィン系エラストマーは、柔軟で低比重であり、かつ耐摩耗性に優れている。これに少量で高い難燃性を付与できる臭素系難燃剤を添加することによ

り、オレフィン系エラストマーの特性を損なうことなく、高い難燃性を有するオレフィン系エラストマー組成物が得られる。また、本発明の組成物のハロゲン含有量(重量基準)は、ポリ塩化ビニルに比べて約1/10以下となる。更に水添スチレン・ブタジエンゴムを配合することにより、押出成形後の巻き取り作業性が向上する。また、分子量500,000～5,000,000の超高分子量ポリエチレンを配合することにより、他の特性を犠牲にすることなく、組成物の押し出し加工後の巻き取り作業性を向上させ、折れ癖を改善することができる。

【0015】

【実施例】実施例1～3および比較例1

加圧ニーダー(容量:20リットル)を用い、表1に示す成分を、170°Cで10分間混練し、ペレタイザーでペレット化した。なお、表中の成分の量は「重量部」である。このペレットを用いて、直径50mmの押出機により、ダイス温度180°C、線速35m/分で、押出成形して、肉厚0.4mm、内径10mmのチューブを得た。

【0016】得られたチューブについて、難燃性および耐摩耗性を以下の方法で試験した。

難燃性

JIS K 7201に準拠して、酸素指数を測定し、難燃性を評価した。

耐摩耗性

以下のようにして、テープ摩耗試験を行った。内径10mmのチューブを用いて図1に示す耐摩耗性試験装置にて耐テープ摩耗試験を行った。チューブに金属棒をとおし、150-AAの摩耗テープに接するように、試験片を固定し、450gfの荷重を加え1500mm/分の速さで磨耗テープを移動し、導体にテープが接触するまでに要した磨耗テープの長さを読みとる。なお、摩耗テープは、図1に示すように、チューブの長手方向に対して30度の角度で接近してチューブに接し、同じく30度の角度でチューブから離れるように、直径17mmの円筒の周囲を走行させた。結果を表1に示す。

【0017】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
オレフィン系エラストマー(PER T310E)	100	100	100	100
臭素系難燃剤 ¹⁾	1.8	2	2.5	1.7
三酸化アルミニウム ²⁾	1	1	1.3	0.9
ステアリン酸カルシウム ³⁾	1	1	1	1
難燃性(酸素指数)	27	27.5	28.5	26.5
テープ摩耗試験(cm)	3000	2900	2500	2030
ハロゲン含有量(重量%)	1.8	2.2	2.4	1.5
比重	0.91	0.91	0.91	0.91

注: 1) 帝人化成株式会社製ファイヤガード3100。

* まつたり、折れたり、潰れたりしていないかを確認した。

2) 三国精錬株式会社製。

評価基準

【0018】実施例4~9および比較例2~3

○: 絡まり、折れ、潰れなどがない。

成分と配合量を表2に記載されたようにした以外は、実施例1~3と同じ方法でチューブを作成し、難燃性(酸素指数)および耐摩耗性(テープ摩耗試験)を評価し

×: 絡まり、折れ、潰れなどが発生する。結果を表2に示す。

【0019】
た。更に、巻取り作業性を次のようにして測定し、下20【表2】

【0019】

記基準で評価した。即ち、巻き取る際に、チューブが絡 *

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例2	比較例3
オレフィン系エラストマー(PER T310E)	100	100	100	100	100	100	100	100
水添マグネシウム ⁴⁾	4.5	4.5	5.5	5.5	6.0	6.0	4.5	3.0
臭素系難燃剤 ²⁾	2	2.5	2	2.5	2	2.5	1.5	2
三酸化アルミニウム ³⁾	1	1.3	1	1.3	1	1.3	0.8	1
ステアリン酸カルシウム ⁵⁾	1	1	1	1	1	1	1	1
難燃性(酸素指数)	27	28	27	28	27	28	25.5	27
テープ摩耗試験(cm)	3000	2800	3600	3500	4200	4200	3100	2800
巻取り作業性	○	○	○	○	○	○	○	×
ハロゲン含有量(重量%)	1.2	1.5	1.2	1.5	1.2	1.5	0.9	1.2
比重	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91

注: 1) JSR株式会社製ダイナロンHSBR1320

先の実施例と同様に難燃性(酸素指数)および耐摩耗性

P。

2) 帝人化成株式会社製ファイヤガード3100。

(テープ摩耗試験)を評価した。更に、表面粘着性の有無を製品同士を2kgの荷重で張り合わせ、引き剥がす

3) 三国精錬株式会社製。

ときの力が0.15kgf以下であれば粘着性無し、0.15kgf以上であれば粘着性有りとした。結果を表3

4) 堀化学株式会社製。

および表4に示す。

【0020】実施例10~17

【0021】

成分と配合量を表3および表4に記載されたようにした

【表3】

以外は、実施例1~3と同じ方法でチューブを作成し、 40

	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
オルファイン系エラストマー(PER T310E)	100	100	100	100
水添スチレン・アクリジエンゴム ¹⁾	4.5	4.5	6.0	6.0
臭素系難燃剤 ²⁾	2	2.5	2	2.5
三酸化アルミニウム ³⁾	1	1.3	1	1.3
ステアリン酸アミン ⁴⁾	1	1	1	1
難燃性 (酸素指数)	27	28	27	28
テープ摩耗試験(cm)	3000	2800	4200	4100
表面粘着性	無し	無し	無し	無し
ハロゲン含有量(重量%)	1.2	1.5	1.2	1.5
比重	0.91	0.91	0.92	0.92

【0022】

* * 【表4】

	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
オルファイン系エラストマー(PER T310E)	100	100	100	100
水添スチレン・アクリジエンゴム ¹⁾	4.5	4.5	6.0	6.0
臭素系難燃剤 ²⁾	2	2.5	2	2.5
三酸化アルミニウム ³⁾	1	1.3	1	1.3
エチル酸アミン ⁴⁾	1	1	1	1
難燃性 (酸素指数)	27	28	27	28
テープ摩耗試験(cm)	3100	2500	4000	3800
表面粘着性	無し	無し	無し	無し
ハロゲン含有量(重量%)	1.2	1.5	1.2	1.5
比重	0.91	0.91	0.92	0.92

注：1) 日本合成ゴム株式会社製ダイナロンHSBR 1
320P。

2) 帝人化成株式会社製ファイヤガード3100。

3) 三国精錬株式会社製。

4) ライオン・アクゾ・アーモスリップE。

5) 塙化学株式会社製。

【0023】実施例18～21および比較例4

成分と配合量を表5に記載されたようにした以外は、実施例1～3と同じ方法でチューブを作成し、巻き取り作

業性を先の実施例と同様に測定したところ、折れが発生することなく、良好にチューブを得ることができた。また、直徑50mmの対向ローラ送り装置での調尺カット時にも潰れは発生しなかった。また、得られたチューブについて、先の実施例と同様に耐摩耗性試験も行った。結果を表5に示す。

【0024】

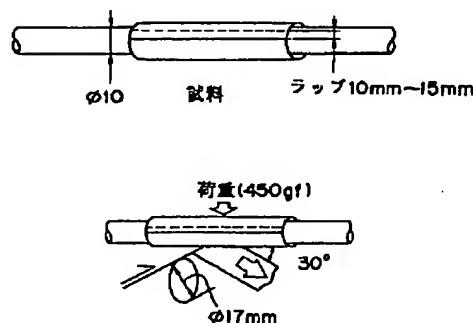
【表5】

	参考例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例4
	10	11	12	13		
オルフィン系ラバマー (PERT310E)	100	100	100	100	100	100
超高分子量 ポリオレフィン	—	53	53	11	11	18
臭素含有量 ³⁾	1825	19	26	2	28	21
三酸ケイ化物 ³⁾	0.9-1.3	1	14	1	14	11
アクリル酸樹脂 ⁴⁾	1	1	1	1	1	1
燃焼性(酸素指数)	27-28.5	27	28.5	27	28.5	27
テープ摩擦試験	2800	2800	2650	2430	2250	1900
参考例との質量比	(100)	75	75	75	75	75
巻き取り作業性	×	○	○	○	○	△折れ発生

注：1)三井化学株式会社製リュブマーL4000。 *4)堺化学株式会社製。
 2)帝人化成株式会社製ファイヤガード3100(臭素含有率：65%)。
 3)三国精錬株式会社製。

* 【図1】 実施例および比較例における耐摩耗性評価に用いた試験装置の模式図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.?

識別記号

F I

マーク(参考)

C08L 9:06
23:04)